

In situ-Untersuchung von katalytischen Prozessen bei industriell relevanten Drücken: Neutronenbeugung an einem Methanolsynthesekatalysator**

Timur Kandemir, Frank Girgsdies, Thomas C. Hansen, Klaus-Dieter Liss, Igor Kasatkin, Edward L. Kunkes, Gregor Wowsnick, Nikolas Jacobsen, Robert Schlögl und Malte Behrens*

Feststoffkatalysatoren werden heutzutage als dynamische Materialien aufgefasst, die mit der Gasphase der katalysierten Reaktion wechselwirken können. Mögliche Veränderungen im Kontakt mit reaktiven Molekülen sind z.B. eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche,^[1] Segregationserscheinungen,^[2] der Einbau von Fremdatomen aus der Gasphase in oberflächennahe Schichten^[3] oder eine Verbindungsbildung im Volumen, z.B. im Falle von Metallkatalysatoren von Oxiden,^[4] Hydriden,^[3] Carbiden^[5] oder Nitriden.^[6] Solche Veränderungen sind abhängig von den chemischen Potenzialen der Gasphase und können die katalytischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen. Eine einfache Extrapolation von experimentellen Ergebnissen, die bei niedrigen Drücken erhalten wurden, in den industriell relevanten Hochdruckbereich ist deshalb oft nicht zulässig, was auch als die „Drucklücke“ der heterogenen Katalyse^[7] verstanden wird. Um die Rolle von dynamischen Veränderungen eines Katalysators besser zu verstehen, sind in situ-Experimente^[8] an arbeitenden Katalysatoren unerlässlich und eine Durchführung unter industriell relevanten Bedingungen wünschenswert. In diesem Beitrag berichten wir über das große Potenzial der Neutronenbeugung für eine solche in situ-Untersuchung von Feststoffkatalysatoren. In der anorganischen Materialchemie wurden für diese Charakterisierungsmethode bereits viele verschiedene Probenumgebungen realisiert.^[9] Turner et al.^[10] und Walton et al.^[11] berichten über Pionierarbeiten im Bereich der Katalysatorforschung. Auch inelastische Neutronenstreuung wurde zur Untersuchung von Katalysatoren eingesetzt, z.B. durch die

Arbeitsgruppen von Albers, Lennon und Parker.^[12]

Analog zur in situ-Röntgenbeugung,^[13] ist die Neutronenbeugung komplementär zu anderen in der Katalysatorforschung eingesetzten in situ-Methoden wie der Hochdruck-Photoelektronen-,^[14] der Röntgenabsorptions-^[15] oder der Raman-Spektroskopie.^[16] Ein wesentlicher Vorteil der Neutronenbeugung ist ihre einfache Anwendbarkeit auf herkömmliche dickwandige Rohrreaktoren aus Metall, die eine deutliche und sichere Erhöhung des Reaktionsdrucks zulassen. Bei einem Wandmaterial, welches nur geringe Absorption von Neutronenstrahlung aufweist, und deshalb leicht von ihr durchdrungen werden kann, werden keinerlei druckdichten Strahlungsfenster oder besondere Reaktorgeometrien benötigt.^[17] Neutronenbeugung ist eine volumensensitive Methode, aus der gemittelte quantitative Informationen über Kristall- (Gitterparameter) und Mikrostruktur (Domänengröße, Gitterverspannung, Defekte) ermittelt werden können. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung sind die Streulängen unabhängig vom Beugungswinkel, was zu höheren Intensitäten bei großen Winkeln führt. Dieser Umstand ist insbesondere dann von Nutzen, wenn Nanomaterialien mit hochsymmetrischen Kristallstrukturen untersucht werden, die in der Röntgenbeugung oft nur wenigen und schwache Reflexe aufweisen. Ein entsprechender Vergleich der Pulverdiffraktogramme und ein TEM-Bild des hier untersuchten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators sind in Abbildung 1 gezeigt.

Diese Katalysatoren werden in der industriellen Herstellung von Methanol aus Synthesegas (H₂/CO/CO₂) eingesetzt. Während Methanol heute von allem Bedeutung als wichtige Basischemikalie in der chemischen Industrie hat, wird es darüber hinaus als ein nachhaltiger synthetischer Kraftstoff für ein zukünftiges Energieszenario diskutiert,^[18] sofern es aus anthropogenem CO₂ und regenerativ hergestelltem H₂ synthetisiert wird. Die exotherme Methanolsynthese läuft bevorzugt bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken ab. Im industriellen Prozess werden 493–573 K und 3.5–10 MPa angewendet.^[19]

Die aktiven Zentren des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators und die oft beobachtete Synergie zwischen Kupfer und Zinkoxid sind noch nicht umfassend verstanden und Gegenstand einer lebendigen Diskussion.^[19b] Ein Modell betont die Rolle von Defekten im Kupferkomponente solcher Katalysatoren, die nach industriellen Syntheserezepten hergestellt wurden.^[20] Dies erscheint im Widerspruch zu einem anderen Modell, das die Dynamik des Katalysators unter reduzierenden Bedingungen in den Mittelpunkt stellt, welche zu einer Morphologieänderung der Kupferpartikel führt.^[21] Dies wurde anhand von Modellträgerkatalysatoren beobachtet und im Zusammenhang mit starken Metall-Träger-Wechselwirkungen^[22] diskutiert. Aufgrund der hohen Mobilität der Kupferphase, die diesem Modell zugrunde liegt, sollte man eine schnelle Ausheilung der strukturellen Defekte erwarten können. Wir

[*] T. Kandemir, Dr. F. Girgsdies, Dr. I. Kasatkin, Dr. E. L. Kunkes, G. Wowsnick, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. M. Behrens
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (D)
Tel.: (+49) 30 8413-4408
E-mail: behrens@fhi-berlin.mpg.de

Dr. T. C. Hansen
Diffraction Group, Institut Laue-Langevin
38042 Grenoble (F)

Dr. K.-D. Liss
The Bragg Institute, Australian Nuclear Science and
Technology Organisation, Lucas Heights, NSW 2234 (AUS)

Dr. Nikolas Jacobsen
BU Catalysis & Energy of Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH (vormals Süd-Chemie), 83052 Bruckmühl (D)

[**] Unser Dank gilt M. Tovar, A. Daramsy, S. Olsen und E. Stotz für ihre technische Unterstützung. Finanzielle Förderung wurde durch die DFG (BE 4767/1-1) und das Bayerische Wissenschaftsministerium (NW-0810-0002) gewährt. Wir bedanken uns bei ILL und ANSTO für die Bereitstellung von Neutronenstrahlzeit.

haben kürzlich über DFT-Berechnungen und Struktur-Aktivitäts-Beziehungen dieses Katalysatorsystems berichtet, und daraus ein Modell des aktiven Zentrums der Methanolsynthese entwickelt, welches diesen Widerspruch aufzulösen vermag.^[23] Es konnte gezeigt werden, dass Flächendefekte in den Kupferpartikeln zu Veränderungen der Oberflächenfacetterung und zur Ausbildung von Stufen und Kanten führen, die als Zentren hoher Oberflächenenergie mit besonderer katalytischer Aktivität verstanden werden können. Auf diese Weise konnte eine experimentell beobachtete lineare Korrelation der Defektdichte mit der spezifischen katalytischen Aktivität der exponierten Kupferoberfläche erklärt werden. Gleichzeitig wurde an einem hochaktiven Realkatalysator die Ausbildung eines dünnen ZnO_x-Films^[21a] auf der Kupferoberfläche mit Hochauflösungs-TEM und in situ-XPS beobachtet.^[23]

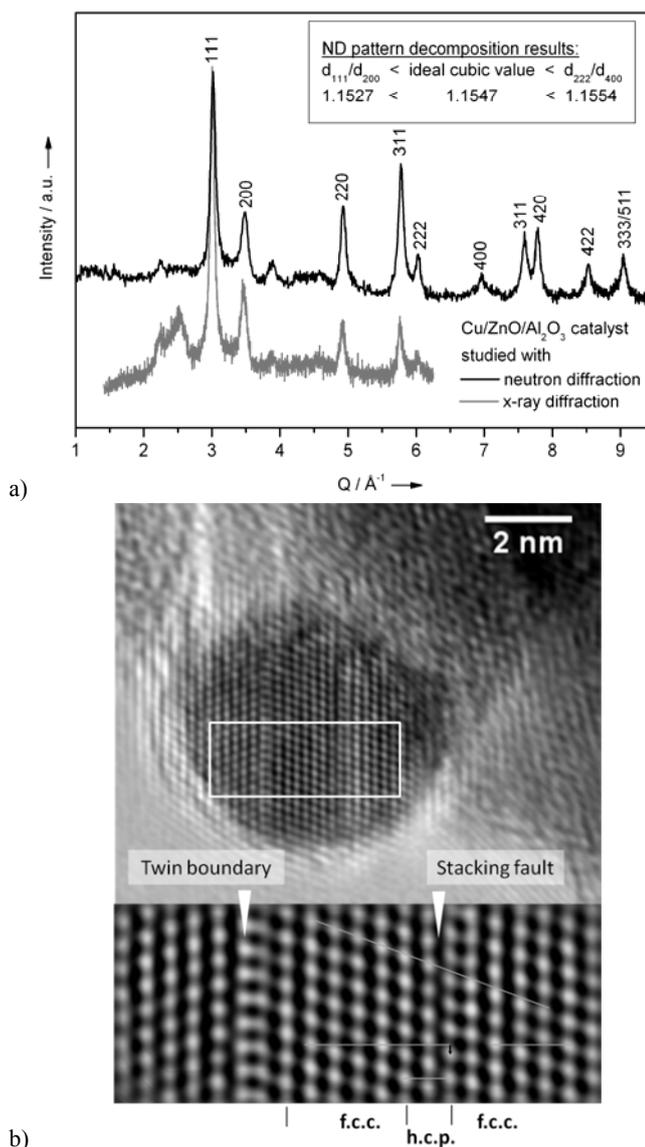


Abb. 1. a) Diffraktogramme des frisch reduzierten Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysators beim Zimmertemperatur, aufgenommen mit Neutronen- (schwarz) und Röntgenstrahlung (grau, Laborquelle Cu K α). Die Reflexe des Kupfers sind indiziert. Wegen der unterschiedlichen Wellenlängen ist die Abzisse in reziproken Einheiten dargestellt. b) Hochauflösungs-TEM-Aufnahme eines typischen ellipsoiden Kupferpartikels im Katalysator nach der Reaktion. Flächendefekte und die resultierende dünne hcp-Domäne sind in der Vergrößerung hervorgehoben.

Folglich erscheint nicht Kupfer durch Morphologieänderung, sondern Zinkoxid durch Ausbildung eines Oberflächenfilms als mobile Komponente im Zuge der Wechselwirkungen zwischen Metall und Oxid vorzuliegen, wodurch sowohl eine Konservierung der statischen strukturellen Defekte im Kupfer als auch ein dynamisches Verhalten der Grenzflächen ermöglicht wird. Die vorherrschenden Flächendefekte in den Kupferpartikeln, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen, sind beispielhaft in Abbildung 1b gezeigt und können quantitativ mit Beugungsmethoden untersucht werden.

In dieser Arbeit wurde ein industrieller Katalysator verwendet, der ähnliche Eigenschaften aufweist, wie die in [20] vorgestellten Materialien. Seine Mikrostruktur wurde mittels in situ-Neutronenbeugung unter industriellen Bedingungen untersucht. Eine typische Synthesegasmischung wurde bei 523 K und 6 MPa in einem Strömungsrohrreaktor, der im Detail in einer vorherigen Publikation vorgestellt wurde,^[17] über den Katalysator geleitet. Differenzielle Katalysmessungen im Labor hatten zuvor die Stabilität und hohe Aktivität des Katalysators bestätigt. Während der Neutronenbeugungsmessungen war die Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht, wodurch eine große homogene und gradientenfreie Zone erreicht wurde. Die Zusammensetzung der Gasphase entspricht dabei in etwa den chemischen Potenzialen, die in einem industriellen Reaktor am Ende des Katalysatorbetts und im Abgas vorliegen. Analoge Untersuchungen wurden mit hohem Neutronenfluss und einer Zeitauflösung von ca. 5 min (ILL, Grenoble, Frankreich)^[24] und mit hoher Instrumentauflösung (Bragg Institute, Lucas Heights, Australien)^[25] durchgeführt. Der Katalysator wurde vor der Reaktion in einem D₂-Strom reduziert. Während der Reaktion wurde Methanol massenspektrometrisch im Abgas des Reaktors nachgewiesen. Das Neutronendiffraktogramm des reduzierten Katalysators vor der Reaktion in 0.1 MPa Argon bei 523 K ist in Abbildung 2 mit denen während der Reaktion in 6 MPa Synthesegas bei einer Reaktionszeit von 3 und 24 Stunden verglichen.

Eine Rietveld-Verfeinerung des frisch reduzierten Katalysators in Argon bestätigt, dass seine Hauptkomponente aus kubisch-flächenzentriertem (fcc) Kupfer besteht (Abb. 2, oben). Der Gitterparameter beträgt $a = 3.6268 (\pm 0.0008) \text{ \AA}$ bei 523 K. Weitere Ergebnisse der Verfeinerung sind als Hintergrundinformationen hinterlegt. Zusätzliche schwächere Reflexe werden durch das Zinkoxid hervorgerufen (grün dargestellte Profile in Abb. 2). Auf den ersten Blick ergeben sich im Vergleich der drei in Abbildung 2 dargestellten Diffraktogramme keine deutlichen Veränderungen der Kupferphase durch die katalytische Reaktion. Der Gitterparameter zeigt keine signifikante Aufweitung. Folglich kann der Einbau von Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen aus der Gasphase in das Volumen des Kupfergitters des arbeitenden Katalysators ausgeschlossen werden. Lediglich eine geringe Versmälnerung der Reflexe wurde detektiert, die einer Vergrößerung der kristallinen Domänen von $5.9 (\pm 0.1) \text{ nm}$ auf $6.4 (\pm 0.1) \text{ nm}$ entspricht. Dieser Effekt wird der beginnenden Versinterung der Kupferpartikel zugeschrieben, welche als ein wichtiger Desaktivierungsmechanismus dieses Katalysatortyps bekannt ist.^[26]

Flächendefekte im Kupfer wurden zuvor in einer vergleichenden TEM- und XRD-Untersuchung an ähnlichen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren beobachtet.^[20] Solche Defekte führen zu einer anisotropen Profilverbreiterung der Beugungslinien. Linienprofilanalysen haben sich allerdings als problematisch herausgestellt, weil die erhaltene Datenqualität durch die Nanostrukturierung und die anspruchsvolle Probenumgebung beeinträchtigt war (siehe Hintergrundinformationen). Deswegen

wurde eine Auswertemethode gewählt, die auf den Linienpositionen beruht, und bereits erfolgreich für die Defektanalyse von ex situ Neutronenbeugungsdaten verwendet wurde.^[23] Im Gegensatz zu den Profilverformen können die Linienpositionen auch bei beeinträchtigter Datenqualität noch mit ausreichender Präzision ermittelt werden.

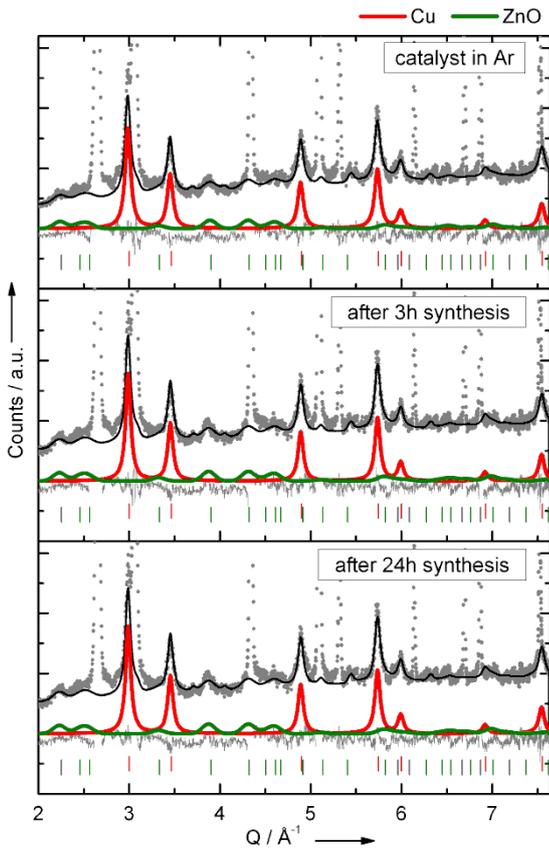


Abb. 2. Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme des Katalysators vor (0.1 MPa Ar, oben), zu Beginn (mitte) und nach 24 Stunden Methanolsynthesereaktion (unten) bei 523 K und 6 MPa. Die experimentellen Datensätze sind in grau dargestellt, die berechneten Kurven in schwarz und die dünne graue Linie entspricht ihrer Differenz. Die Beiträge von Kupfer und Zinkoxid sind als rote bzw. grüne Profile dargestellt und die Positionen der Bragg-Reflexe mit entsprechenden Markierungsstrichen. Die zusätzlichen starken Signale werden durch die Reaktorwand hervorgerufen und während der Verfeinerung als Einzelprofile behandelt und vom hier gezeigten berechneten Gesamtdiffraktogramm abgezogen.

Ein defektfreies ideales Kupfergitter ist durch ein Verhältnis der Netzebenenabstände von (111) und (200) von $2/\sqrt{3} = 1.1547$ gekennzeichnet. Durch Stapelfehler wird eine Verschiebung der Linienpositionen von 111 und 200 auf einander zu hervorgerufen, was zu einer Erniedrigung dieses Verhältnisses führt.^[27] Eine entsprechende Auswertung der analytischen Beschreibung der experimentellen Daten ("pattern decomposition") des in Abbildung 1a gezeigten ex situ Diffraktogramms ergab eine solche Verschiebung für den hier verwendeten Katalysator. Zusätzlich wird auch der erwartete gegenläufige Effekt beim Reflexpaar höherer Ordnung beobachtet (Abb. 1a, Kasten). Dies bestätigt die schon im TEM-Bild lokal beobachtete Anwesenheit von Stapelfehlern in signifikanten Mengen in den Kupferpartikeln des Katalysators. Die durch d_{111}/d_{200} beschriebene Abweichung von der kubischen Symmetrie kann als ein Maß für die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α betrachtet werden. Aus den entsprechenden Linienpositionen der

in situ-Daten wurde α nach $\alpha = 8.3 \times [(2/\sqrt{3}) - (d_{111}/d_{200})]$ berechnet.^[27] Abbildung 3 zeigt die Entwicklung des Quotienten d_{111}/d_{200} des Kupferkatalysators gegen die Reaktionszeit in der Methanolsynthese.

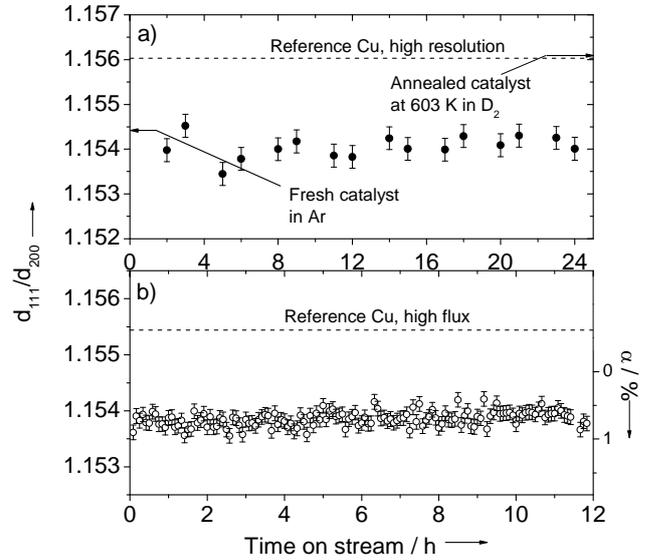


Abb. 3. Auftragung des Quotienten d_{111}/d_{200} der Kupferphase im Katalysator und einer Kupferreferenzprobe gegen die Reaktionszeit in der Methanolsynthese im Experiment mit hoher Instrumentauflösung (a) und hoher Zeitauflösung (b). Dieser Quotient ist ein Maß für die Defektivität des Kupfers (vergl. Text). Die sich formal ergebende Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α ist als rechte Ordinate in (b) gezeigt. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Datensätze ohne Berücksichtigung von systematischen Fehlern, wie z.B. der Wellenlänge oder des Nullpunktsabgleichs der Winkelskala.

In den beiden Experimenten mit hoher Zeit- und hoher Instrumentauflösung wurden ähnliche Werte erhalten, die signifikant niedriger waren als die einer makrokristallinen Kupferreferenzprobe, die im gleichen Aufbau vermessen wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die für die defektarmer Referenzprobe erhaltenen experimentellen Werte leicht vom Idealwert des fcc-Gitters abweichen (vergl. Rechte Ordinate in Abb. 3b). Dieser Umstand ist wahrscheinlich einem geringen Positionierungsfehler des in situ-Aufbaus geschuldet, welcher zu einer Anhebung der d_{111}/d_{200} -Werte und zu dem geringen Unterschied zwischen den in Abbildung 1a bzw. 3 dargestellten ex- und in situ-Ergebnissen führen kann. Aufgrund dieser Unsicherheit wird in dieser Arbeit die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α ausschließlich semi-quantitativ behandelt und im Folgenden nur die innerhalb der Experimente konsistent beobachteten Trends diskutiert. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die aus dem Unterschied zwischen Katalysator und Referenz berechnete Größenordnung für α (einige wenige %) eine gute Übereinstimmung mit früheren Arbeiten an ähnlichen Katalysatoren zeigt.^[20, 23]

Diese Messungen bestätigen, dass das Kupfergitter der Partikel im Katalysator Stapelfehler aufweist. Darüber hinaus beweisen diese Ergebnisse, dass diese Stapelfehler unter Reaktionsbedingungen relativ stabil sind und nicht bei Umschalten von Argon auf Synthesegas innerhalb eines kurzen Zeitintervalls verschwinden, wie es für die Morphologieänderungen der Kupferpartikel vorgeschlagen wurde ($< 30 \text{ min}^{[21c]}$). Vielmehr sind diese Strukturdefekte während der Reaktion für mindestens 24 Stunden stabil. Ein Ausheilen würde als ein Annähern des d_{111}/d_{200} -

Werts für den Katalysator an den Referenzwert detektiert werden, was in beiden Experimenten nicht beobachtet wurde.

Abbildung 3 bestätigt frühere Berichte,^[20, 28] dass das aktive Kupfer im Methanolsynthesekatalysator eine besondere und defektierte Mikrostruktur aufweist und belegt weiterhin, dass diese Mikrostruktur unter Reaktionsbedingungen zum großen Teil konserviert wird. Dieser Befund passt zum Konzept einer eher statischen Kupferphase, die ihre Defektstruktur beibehält. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass Untersuchungen mit dieser Methode keine Rückschlüsse auf eventuelle dynamische Prozesse an der Oberfläche der Kupferpartikel erlauben. Eine solche Mobilität von Oberflächenspezies (und ein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf diese Effekte) erscheint sogar sehr wahrscheinlich, wenn man die niedrige Hüttig-Temperatur, die beobachtete beginnende Versinterung und die starken Wechselwirkungen zwischen Metall und Oxide berücksichtigt.

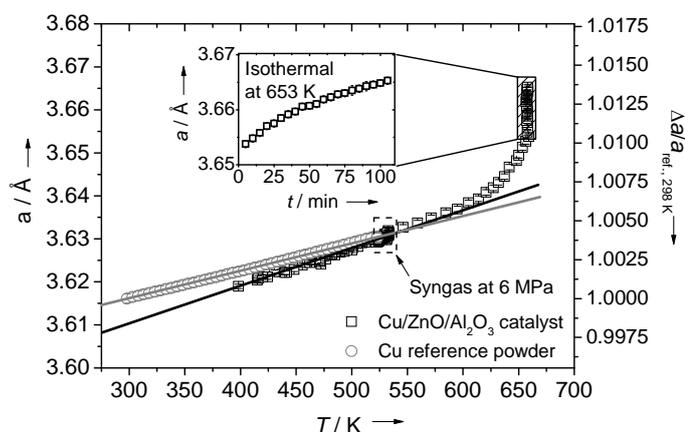


Abb. 4. Entwicklung des Gitterparameters von Kupfer im Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und der Kupferreferenzprobe mit der Temperatur. Das reine Kupferpulver wurde in Ar geheizt (0.1 MPa), während der kalzinierte Katalysator zunächst im D₂-Strom (0.1 MPa) bei 523 K reduziert wurde. Anschließend wurden mit dem Katalysator 12 Stunden Methanolsynthese durchgeführt (523 K, Synthesegas, 6 MPa) und schließlich wurde der Reaktor wieder in D₂ (0.1 MPa) bis 653 K aufgeheizt. Die Heizrate betrug 1 K/min und die einzelnen Diffraktogramme entsprechen somit einem Temperaturunterschied von 5 K. Der gestrichelte Kasten bei 523 K markiert die Datenpunkte während der 12 Stunden katalytischer Reaktion. Die rechte Ordinate zeigt die Gitteraufweitung relativ zum Referenzwert bei 298 K.

Die hier gezeigte Volumenstabilität der Kupferpartikel lässt vermuten, dass sich die beobachtete Wechselwirkung zwischen Kupfer und Zinkoxid im industriellen Realkatalysator in einer dynamischen ZnO_x- und einer statischen Cu-Phase manifestiert.^[23] Der scheinbare Widerspruch zu Berichten einer dynamischen Morphologieänderung der Kupferpartikel lässt sich mit den Eigenschaften der untersuchten Materialien erklären. Der hier benutzte Realkatalysator weist relativ große Kupferpartikel und nur eine geringe Kristallinität des Zinkoxids auf. Im Gegensatz dazu wurde die Morphologieänderung bei Modellsystemen mit hochkristallinem Zinkoxidträger und sehr kleinen Kupferpartikeln beobachtet.^[21] Diese Unterschiede könnten bei gleichen Wechselwirkungen durchaus einen Tausch der mobilen Komponente bewirken.

Desweiteren wurde der Katalysator bei höheren als den für die industrielle Methanolsynthese üblichen Temperaturen untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 523 K wurde die Probe in einem D₂-Strom bis auf 603 K (ANSTO) bzw. 653 K (ILL)

geheizt. Diese Temperaturen liegen über dem empirischen Limit für Cu/ZnO/Al₂O₃ von ca. 573 K, das nicht überschritten werden sollte, um eine starke Desaktivierung des Katalysators zu vermeiden.^[26a] Bei 630 K wurde anhand der Linienbreite ein deutliches Wachstum der Kupferkristallite auf 9.4 (±0.2) nm festgestellt. Gleichzeitig wurden auch die strukturellen Defekte ausgeheilt und α lag bei demselben Wert wie die Referenzprobe (Fig. 3a). Diese Beobachtungen belegen den starken Einfluss der Temperatur auf die beginnende Mobilität der Kupferpartikel während der langsamen Annäherung an die Tammann-Temperatur (0.5 T_M) von 679 K. Aus diesem Wert lässt sich der Beginn der Volumen-Rekristallisation von Kupfer abschätzen.

Die Entwicklung des Gitterparameters über das untersuchte Temperaturintervall ist in Abbildung 4 für das Experiment mit höherer Zeitauflösung gezeigt. Die thermische Ausdehnung der Kupferreferenz und des Katalysators verläuft im für $T < 523$ K linear. Interessanterweise zeigen sich aber Unterschiede im Gitterparameter bei Zimmertemperatur und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Proben. Der extrapolierte Gitterparameter des Katalysators ist mit 3.6114 (± 0.0009) Å ca. 0.1% kleiner als der der Referenz, welcher dem Literaturwert entspricht. Eine solche leichte Gitterkontraktion stimmt mit früheren ex situ-Ergebnissen überein^[23] und ist der komplexen Mikrostruktur des Kompositkatalysators zuzuschreiben. Neben der geringen Partikelgröße^[29] und der Anwesenheit von Defekten erscheint der intensive Grenzflächenkontakt zum Zinkoxid als eine mögliche Erklärung für diesen Effekt. Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen nano- und makrokristallinen Materialien wurden in der Literatur beschrieben^[30] und sind hier wahrscheinlich ebenfalls durch den Grenzflächenkontakt und den Einfluss der Strukturdefekte hervorgerufen.

Abbildung 4 kann entnommen werden, dass die Methanolsynthese (12 Stunden, gestrichelter Kasten in Abb. 4) nicht mit einer Veränderung des Gitterparameters verbunden ist. Folglich kann die beginnende Bildung von α -Messing im Volumen der Kupferpartikel durch teilweise Reduktion des Zinkoxids unter Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Spencer^[31] berichtete über einen starken Anstieg des Diffusionskoeffizienten von Zink in Kupfer erst wenn die Temperatur von Methanolsynthesebedingungen bei ca. 523 K auf 623 K angehoben wurde. Der Beginn der Messingbildung in D₂, der in unserem Experiment durch Abweichung vom linearen Verhalten des Gitterparameters angezeigt wurde, lag bei einer Temperatur von ca. 603 K. Ab dieser Temperatur sind die thermische Ausdehnung und der Effekt der Substitution von Kupferatomen durch größeres Zink überlagert, wie durch die fortschreitende Gitteraufweitung im isothermen Bereich des Experiments bei 653 K belegt wird (Abb. 4, Einschub). Nach Grazi et al.^[32] wurde die Konzentration von Zink in der Legierung nach 100 min bei 653 K in 0.1 MPa D₂ auf 4.88 (± 0.05) Gewichts-% abgeschätzt.

Zusammenfassend kann man der in situ-Neutronenbeugung ein großes Potenzial für die Untersuchung von Feststoffkatalysatoren bei katalytisch relevanten Bedingungen zuschreiben, wie hier anhand des Beispiels eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysators gezeigt wurde. Die Kupferkomponente liegt metallisch, nano-strukturiert und hochdefektiv vor. Die Abweichung vom ideal-kristallinen Kupfer zeigt sich u.a. in einer Gitterkontraktion bei Zimmertemperatur und einem erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Zusätzlich wurden Stapelfehler in hohen Konzentrationen detektiert. Diese Volumen-Defekte erwiesen sich als stabil gegen eine Veränderung der Gasatmosphäre hin zu Partialdrücken, wie sie bei der

industriellen Methanolsynthese vorliegen. Der Einbau von Fremdatomen aus der Gasphase und die Bildung von Messing während der katalytischen Reaktion wurden ausgeschlossen. Messing bildet sich nur bei deutlich höherer Temperatur als im industriellen Prozess angewendet wird. Unter realistischen Reaktionsbedingungen erwies sich die strukturelle Integrität im Volumen der Kupferpartikel eines industriellen Katalysators inklusive der dort gebildeten Flächendefekte als relativ stabil. Diese Ergebnisse lassen sich mit einer Sichtweise auf die dynamischen Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Zinkoxid in Einklang bringen, nach der diese nur die Zinkoxidkomponente und die Oberfläche der Kupferpartikel betreffen und nicht deren Volumen.

In kommenden Arbeiten mit dieser Methodik wollen wir die Entwicklung der Mikrostruktur des Katalysators bei längeren Reaktionszeiten und mögliche Korrelationen zwischen Struktur und Desaktivierung untersuchen.

Experimentelles

Der untersuchte Katalysator stammte von Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Die Methanolsynthesereaktion wurde bei 523 K und 6 MPa im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer Synthesegasmischung ($\text{CO}_2:\text{CO}:\text{D}_2:\text{Ar} = 8:6:75:6$) in einem Durchströmungsreaktor durchgeführt, welcher an anderer Stelle detailliert beschrieben ist.^[17] Neutronenbeugungsexperimente wurden an den Strahlrohren D1B (ILL, Grenoble, F)^[24a] und ECHIDNA (ANSTO, Lucas Heights, AUS)^[25] durchgeführt. Der Katalysator und ein polykristallines Kupferpulver (99,8%, Heraeus) wurden als Siebfractionen (200–300 μm) verwendet. Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem Programm Topas 4.2 durchgeführt, die analytische Beschreibung des Beugungsdiagramms mit dem OriginPro 8.5 peak analyzer. Weitere experimentelle Details sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Stichwörter: Heterogene Katalysen · Neutronenbeugung · in situ-Untersuchungen · Methanolsynthese · Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator

- [1] a)K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, *Surface Science* **1985**, 152-153, Part 1, 356; b)G. A. Somorjai, M. A. Van Hove, *Progress in Surface Science* **1989**, 30, 201.
- [2] a)K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 3529; b)P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nature Chemistry* **2010**, 2, 454.
- [3] D. Teschner, J. n. Borsodi, Z. n. Kis, L. s. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 2293.
- [4] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 826.
- [5] J. W. Niemantsverdriet, A. M. Van der Kraan, W. L. Van Dijk, H. S. Van der Baan, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 3363.
- [6] B. Herzog, D. Herein, R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 141, 71.
- [7] a)J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**; b)M. Havecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, 1939.
- [8] a)B. Weckhuysen, *In Situ Spectroscopy of Catalysts: X-ray diffraction and scattering* American Scientific Publishers, **2004**; b)A. Brückner, *Catalysis Reviews* **2003**, 45, 97.
- [9] I. F. Bailey, *Zeitschrift für Kristallographie* **2003**, 218, 84.
- [10] J. F. C. Turner, R. Done, J. Dreyer, W. I. F. David, C. R. A. Catlow, *Review of Scientific Instruments* **1999**, 70, 2325.
- [11] R. I. Walton, R. J. Francis, P. S. Halasyamani, D. O' Hare, R. I. Smith, R. Done, R. J. Humphreys, *Review of Scientific Instruments* **1999**, 70, 3391.
- [12] a)D. Lennon, D. T. Lundie, S. D. Jackson, G. J. Kelly, S. F. Parker, *Langmuir* **2002**, 18, 4667; b)A. R. McInroy, D. T. Lundie, J. M. Winfield, C. C. Dudman, P. Jones, S. F. Parker, J. W. Taylor, D. Lennon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 3093; c)A. R. McInroy, D. T. Lundie, J. M. Winfield, C. C. Dudman, P. Jones, S. F. Parker, D. Lennon, *Catalysis Today* **2006**, 114, 403; d)S. F. Parker, J. W. Taylor, P. Albers, M. Lopez, G. SEXTL, D. Lennon, A. R. McInroy, I. W. Sutherland, *Vibrational Spectroscopy* **2004**, 35, 179; e)P. W. Albers, S. F. Parker, (Eds.: L. Liang, R. Rinaldi, H. Schober), Springer US, **2009**, pp. 391.
- [13] R. Schlögl, *Advances in Catalysis, Vol 52* **2009**, 52, 273.
- [14] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surface Science Reports* **2008**, 63, 169.
- [15] J. D. Grunwaldt, B. S. Clausen, *Topics in Catalysis* **2002**, 18, 37.
- [16] I. Wachs, *Topics in Catalysis* **1999**, 8, 57.
- [17] T. Kandemir, D. Wallacher, T. Hansen, K.-D. Liss, R. Naumann d'Alnoncourt, R. Schlögl, M. Behrens, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2012**, 673, 51.
- [18] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond oil and gas : the methanol economy*, Wiley-VCH, Weinheim an der Bergstrasse, Germany, **2006**.
- [19] a)E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, **2011**; b)J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [20] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 7324.
- [21] a)J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *Journal of Catalysis* **2000**, 194, 452; b)P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsoe, *Science* **2002**, 295, 2053; c)P. C. K. Vesborg, I. Chorkendorff, I. Knudsen, O. Balmes, J. Nerlov, A. M. Molenbroek, B. S. Clausen, S. Helveg, *Journal of Catalysis* **2009**, 262, 65.
- [22] R. N. d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 1525.
- [23] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühn, M. Havecker, F. Abild-Petersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**.
- [24] a)I. P. Orench, J. A. R. Velamazán, J. Campo, *Neutron News* **2010**, 21, 20; b)R. Allemand, J. Bourdel, E. Roudaut, P. Convert, K. Ibel, J. Jacobe, J. P. Cotton, B. Farnoux, *Nuclear Instruments and Methods* **1975**, 126, 29.
- [25] K.-D. Liss, B. Hunter, M. Hagen, T. Noakes, S. Kennedy, *Physica B: Condensed Matter* **2006**, 385–386, Part 2, 1010.
- [26] a)M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Topics in Catalysis* **2003**, 22, 191; b)G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat Mater* **2013**, 12, 34.
- [27] B. E. Warren, *Progress in Metal Physics* **1959**, 8, 147.
- [28] M. M. Gunter, T. Ressler, B. Bems, C. Buscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catalysis Letters* **2001**, 71, 37.

- [29] a)R. Lamber, S. Wetjen, N. I. Jaeger, *Physical Review B* **1995**, *51*, 10968; b)Z. Huang, P. Thomson, S. Di, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 530.
- [30] a)J. Hu, W. Cai, C. Li, Y. Gan, L. Chen, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 151915; b)A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen, G. von Plessen, *Physical Review B* **2004**, *70*, 195423.
- [31] M. S. Spencer, *Surface Science* **1987**, *192*, 329.
- [32] F. Grazzi, L. Bartoli, S. Siano, M. Zoppi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *397*, 2501.
-

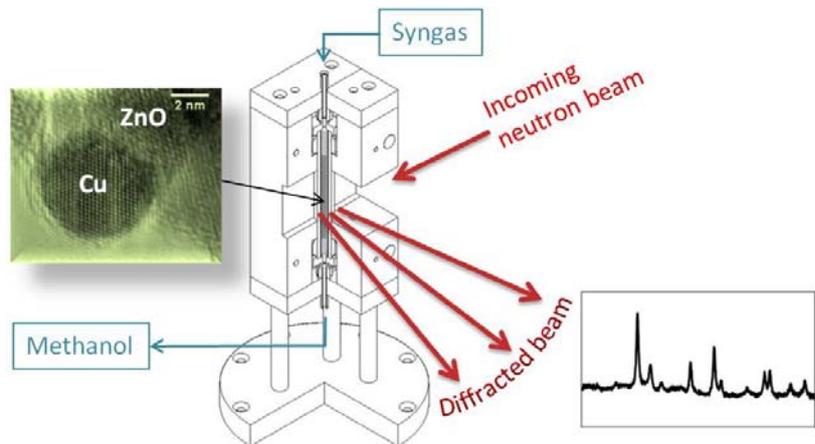
Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 2:

Heterogene Katalyse

T. Kandemir, F. Girgsdies, T.C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens* _____ **Page – Page**

In situ-Untersuchung von katalytischen Prozessen bei industriell relevanten Drücken: Neutronenbeugung an einem Methanolsynthesekatalysator



In-situ Neutronenbeugung wurde verwendet, um einen industriellen Methanolsynthesekatalysator bei hohen Drücken bei der Arbeit zu untersuchen. Die besondere Mikrostruktur des Cu/ZnO/Al₂O₃-Nanokatalysators hat sich dabei als stabil erwiesen. Im Einklang mit der katalytisch wichtigen Wirkung von Stapelfehlern in diesem System, wurden das Ausheilen von strukturellen Defekten ausschließlich dann beobachtet, wenn die Reaktionstemperatur über den in der industriellen Synthese genutzten Wert hinaus erhöht wurde.

